

Zweikomponenten-Zusammensetzung zur Herstellung von flexiblen Polyurethan-Gelcoats

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die eine Polyolkomponente und eine Polyisocyanatkomponente umfasst, zur Herstellung von flexiblen Polyurethan-Gelcoats für Epoxidharz- und Vinylester-Verbundwerkstoffe. Die Erfindung betrifft außerdem ein Herstellungsverfahren für den Verbundwerkstoff und den Verbundwerkstoff.

Die Oberflächen von Verbundwerkstoffen (beispielsweise Verbundwerkstoffen aus Glasfasergewebe bzw. -vlies und Epoxidharz/Vinylesterharz) sind oft wenig ansehnlich und außerdem nicht licht- und witterungsbeständig. Sie müssen deshalb mit einer Oberflächenbeschichtung versehen werden. Vor der Oberflächenbeschichtung von Epoxidharz/Vinylesterharz-Verbundwerkstoffen muss geschliffen und gespachtelt werden, da es bei der direkten Oberflächenbeschichtung des Verbundwerkstoffs zur Aufrichtung von Fasern kommt. Eine Alternative dazu ist der Einsatz eines Gelcoats.

Ein Gelcoat ist ein Harzsystem, das auf Formteile in Verbundbauweise zur Herstellung glatter Bauteiloberflächen aufgebracht werden kann und gleichzeitig auch eine ansehnliche und gegebenenfalls licht- und witterungsbeständige Oberfläche ergibt. Beim In-Mold-Verfahren wird das Gelcoat-Harzsystem nach dem Vermischen seiner Reaktionskomponenten innerhalb der Verarbeitungszeit (Topfzeit) als erste Schicht in eine Form eingetragen. Die nach dem Gellieren

erhaltene Schicht ist ausreichend mechanisch stabil, um bei Auftragen des Kunstharzes (beispielsweise eines Epoxidharzes oder Vinylesterharzes) und gegebenenfalls eines anorganischen oder organischen Vlieses oder Gewebes (beispielsweise eines Glasfasergewebes oder Glasfaservlieses) nicht beschädigt zu werden. Entsprechendes gilt bei Injektionsverfahren und beim Aufbringen von Nasslaminaten sowie beim Aufbringen von Prepregs.

Um eine ausreichende Haftung zwischen (i) Kunstharz (Epoxidharz und/oder Vinylesterharz) und (ii) Gelcoat zu gewährleisten, muss die Beschichtung mit Kunstharz innerhalb der Laminierzeit des Gelcoats-Harzsystems erfolgen. Anschließend werden Kunstharz und Gelcoat-Harzsystem vollständig ausgehärtet.

Bei der Beschreibung der Erfindung gelten die folgenden Begriffsbestimmungen:

- Die Laminierzeit ist der Zeitraum beginnend mit dem Zeitpunkt der Klebfreiheit des in die Form applizierten Gelcoat-Films, in dem der Gelcoat-Film überlaminiert werden muss, um noch eine ausreichende Haftung zwischen Gelcoat und Laminat sicherzustellen.
- Die Topfzeit ist der Zeitraum beginnend mit der Vermischung der beiden Reaktionskomponenten bis zum Gelieren der Reaktionsmischung. Nach Beendigung der Topfzeit ist die Reaktionsmischung nicht mehr verarbeitbar.
- Die Klebfreizeit ist der Zeitraum beginnend mit dem Auftragen der homogenen, angemischten Reaktionsmischung auf die Formoberfläche bis zum Erreichen der Klebfreiheit des applizierten Films.
- Unter Gelzeit wird die in E-DIN VDE 0291-2 (VDE 0291-Teil 2): 1997-06 unter Punkt 9.2.1 beschriebene, bis zum Gelieren der Reaktionsmischung gemessene Zeit verstanden.

Als Gelcoatharzsysteme werden beispielsweise Formulierungen auf Basis radikalisch härtender Harze wie z.B. ungesättigte Polyester (UP), Vinylester oder Acrylat-terminierte Oligomere eingesetzt. Diese Harzsysteme sind bei der Anwendung in Verbindung mit UP-Kunstharzen (UP-Verbundwerkstoffen) verarbeitungssicher und zeigen gute Haftung zu einer Vielzahl von

Kunsthharzen (Verbundwerkstoffhaftung), da aufgrund der durch Luftsauerstoff inhibierten Härtingsreaktionen an der innen liegenden Gelcoat-Oberfläche ein Aushärten der Grenzfläche erst nach dem Auftragen des Kunsthharzes erfolgt. Viele kommerzielle Gelcoats auf UP-Basis zeigen aber keine ausreichende Glanzbeständigkeit und neigen zu Abkreiden und Haarrissbildung. Weitere Nachteile von Gelcoats auf Basis von UP sind die unvermeidbaren Monomeremissionen, ein häufig sehr starker Schrumpf während des Aushärtens, der zu Spannungen in der Grenzfläche Verbundwerkstoff/Gelcoat - und damit zu schlechter Stabilität der Grenzfläche - führt, sowie die üblicherweise schlechte Haftung gegenüber Verbundwerkstoffen auf Basis von Epoxidharz (EP-Harz) oder Vinylesterharz (VE-Harz).

Zur Anwendung in Verbindung mit EP-Verbundwerkstoffen können beispielsweise EP-Gelcoats (z.B. von der Fa. SP-Systems) eingesetzt werden. EP-Gelcoats zeigen im Vergleich mit UP-Gelcoats eine sehr viel bessere Haftung zu EP-Verbundwerkstoffen. EP-Gelcoats enthalten auch keine flüchtigen Monomeren und sind deshalb arbeitshygienisch weniger bedenklich als die meist styrolhaltigen UP-Gelcoats. Die Nachteile von EP-Gelcoats sind aber

- die geringer Toleranz gegenüber Ungenauigkeiten im Mischungsverhältnis, dies kann u.U. im gehärteten Gelcoat zu Verfärbungen und stark verminderter mechanischer Beständigkeit führen,
- die stark exotherme Härtingsreaktion, die nur kleine Ansatzgrößen erlaubt,
- die sehr plötzlich verlaufende Härtingsreaktion,
- die unzureichende Witterungsstabilität,
- die sehr schlechte Thermovergilbungsstabilität,
- die zumeist hohe Glasübergangstemperatur (70° C, Gelcoat von SP-Systems) und damit die Sprödigkeit des Materials bei Einsatztemperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur sowie

- der hohe Preis von einigermaßen vergilbungsstabilen EP-Harzen.

Grundsätzlich ist deshalb für Anwendungen, bei denen eine hohe Licht- und Verwitterungsstabilität gefordert ist, Oberflächenbeschichtungen auf Basis von aliphatischen Polyurethanen der Vorzug zu geben. Bei der Formulierung von PU-Gelcoats ist jedoch zu berücksichtigen, dass herkömmliche Mischungen aus Polyol und Polyisocyanat erst bei sehr weit fortgeschrittener Reaktion gelieren. Dann ist aber bereits das Reaktions- und damit das Haftvermögen des PU-Gelcoats gegenüber dem für den Verbundwerkstoff verwendeten Kunstharz stark eingeschränkt (d.h. die Klebfreizeit ist vergleichsweise lang, die Laminierzeit dagegen vergleichsweise kurz). Der Einsatz eines solchen herkömmlichen Produkts wäre prozesstechnisch schwierig zu realisieren und darüber hinaus bezüglich der Haftung Gelcoat/Kunstharz unzuverlässig.

Handelsübliche aliphatische PUR-Gelcoats (von Relius Coatings oder Bergolin) weisen in der Regel vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperaturen ( $< 40\text{ °C}$ ) auf. Deshalb sind sie im Vergleich zu EP-Gelcoats weniger spröde und bei Härtungstemperaturen unter  $80\text{ °C}$  einsetzbar und mit flüssigen Epoxidharzen überlaminierbar. Die Produkte enthalten in der Regel Reaktivverdünner wie z.B. Polycaprolacton, das unter den üblichen Härtungsbedingungen nicht vollständig abreagiert und dann als Weichmacher wirkt. Die Produkte sind deshalb unmittelbar nach der Entformung sehr flexibel (Bruchdehnung ca. 25%). Sie verspröden aber mit der Zeit, vermutlich durch den Verlust an Weichmachern, so dass ihre Bruchdehnung auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Werts absinkt. Bei deutlich über der maximal erreichbaren Glasübergangstemperatur  $T_g$  des PUR-Gelcoats liegenden Härtungstemperaturen, ( $> 80\text{ °C}$ ) zeigen diese Produkte nach Entformung häufig Oberflächendefekte in Form von Einfallstellen. Dies schränkt den Bereich der Härtungstemperaturen stark ein, in dem ein solches Produkt eingesetzt werden kann.

Zur Abkürzung der Prozeßzykluszeiten bei der Fertigung von Epoxy-Laminaten, insbesondere wenn ein Epoxy-Prepreg zum Laminataufbau eingesetzt wird, werden häufig Härtungstemperaturen über  $80\text{ °C}$  angewendet. Dies ist auch dann notwendig, wenn an das Laminat hohe Anforderungen bezüglich der Warmformbeständigkeit gestellt werden. Übliche

PUR-Gelcoats zeigen bei Einsatz in Prozessen mit Härtungstemperaturen  $> 80^{\circ}\text{C}$  nach der Entformung des Bauteils häufig Oberflächendefekte in Form von Einfallstellen. Aus diesem Grund ist der Einsatz von PUR-Gelcoats bei Härtungstemperaturen von  $> 80^{\circ}\text{C}$  nur bedingt möglich und erfordert häufig ein aufwendiges Nacharbeiten zum Glätten der Bauteiloberfläche.

Demzufolge liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Komponenten für ein Gelcoat-Harzsystem auf Polyurethan-Basis zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen. Die Komponenten für das Gelcoat-Harzsystem sollen,

- eine vergleichsweise lange Laminierzeit bei für das Mischen und das Einbringen in die Form ausreichender Topfzeit und für die Filmbildung hinreichenden, aber vergleichsweise kurzen Gel- und Klebfreizeiten ergeben,
- einfach verarbeitbar sein (d.h. keine zusätzliche Geräte für eine Heissapplikation und/oder Sprühapplikation erfordern),
- eine gute Haftung zwischen Gelcoat und Kunstharz ergeben (insbesondere zu Epoxidharzen, bei langen Laminierzeiten),
- ein Gelcoat ergeben, das licht- und witterungsbeständig ist und nicht zur Bildung von Haarrissen neigt,
- eine glatte Bauteiloberfläche, frei von Einfallstellen auch bei Härtungstemperaturen zwischen  $80^{\circ}\text{C}$  und  $130^{\circ}\text{C}$ , erzeugen und
- preiswert sein.

Dazu wären zwar Polyurethan-Gelcoats mit einer hohen Vernetzungsdichte grundsätzlich besonders gut geeignet. Eine hohe Vernetzungsdichte setzt den Einsatz eines hochfunktionellen Polyols voraus. Mit der Verwendung eines hochfunktionellen Polyols geht aber eine sehr kurze Laminierzeit einher. Deshalb war es auch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Komponenten für ein flexibles Polyurethan-Gelcoat zur Verfügung zu stellen, die einerseits ein

Gelcoat mit hoher Vernetzungsdichte ergeben, andererseits aber eine Verlängerung der Laminierzeit ermöglichen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, welche

A) eine Polyolkomponente, die

A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 160 bis 600 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 5 bis weniger als 20 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol,

A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole mit einer mittleren Funktionalität von  $\geq 2$  und einer Hydroxylgruppenkonzentration von weniger als 5 mol Hydroxylgruppen je kg höhermolekulares Polyol und

A3) ein oder mehrere lichtbeständige aromatische Amine enthält, und

B) eine Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere Polyisocyanate enthält,

zur Herstellung von flexiblen Polyurethan-Gelcoats für Kunstharz-Verbundwerkstoffe, wobei das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz umfasst und beim Inkontaktbringen nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist.

Die Erfindung beruht u.a. darauf, dass gefunden wurde, dass lichtbeständige aromatische Amine einer Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethan-Gelcoats zugesetzt werden können und die aus der erfindungsgemäßen Polyolkomponente und einer Polyisocyanatkomponente hergestellte Mischung besonders gute Verarbeitungseigenschaften bei der Herstellung von Polyurethan-Gelcoats aufweist und darüber hinaus ein besonders lichtbeständiges Gelcoat ergibt. Erfindungsgemäße ausgehärtete Gelcoats weisen vorzugsweise eine Shore D Härte von mehr als 65 auf (bestimmt nach DIN EN ISO 868), und die Reissdehnung bei 23 °C ist vorzugsweise größer als 3%, bevorzugter größer als 5%, insbesondere größer als 10% (bestimmt nach ASTM-

D-522) und ergeben eine ausgezeichnete Haftung zu Epoxid- und Vinylesterharzen in Verbundwerkstoffen. Als Epoxidharze und Vinylesterharze sind alle handelsüblichen Materialien geeignet. Der Fachmann ist in der Lage, in Abhängigkeit von der Anwendung des Verbundwerkstoffs ein geeignetes Epoxid- und Vinylesterharz auszuwählen.

Der gehärtete Verbundwerkstoff hat an der Grenzfläche Kunstharz-Polyurethan-Gelcoat eine Haftfestigkeit, die über der Bruchfestigkeit des Laminierharzes liegt, d.h. in der Stempelabrissprüfung tritt ein Kohäsionsbruch im Kunstharzlaminat bzw. Kunstharz auf.

Das Kunstharz umfasst Epoxidharz und/oder Vinylesterharz, d.h. es ist ein Kunstharz auf Basis von Epoxidharz und/oder Vinylesterharz. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz, und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Kunstharz Epoxidharz.

Das eingesetzte Kunstharz ist bei der Herstellung des Verbundwerkstoffs, d.h. beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat, nicht oder nicht vollständig ausgehärtet. Vorzugsweise ist das Polyurethan-Gelcoat beim Inkontaktbringen mit dem Kunstharz (vorzugsweise beim Aufbringen des Kunstharzes) nicht vollständig ausgehärtet. Dies bedeutet, dass in dem Gelcoat beim Inkontaktbringen mit dem Kunstharz (vorzugsweise beim Aufbringen des Kunstharzes) vorzugsweise die Umsetzung von Isocyanat- mit Hydroxylgruppen zu Urethangruppen noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Es sind in allen Ausführungsformen Kunstharze bevorzugt, die Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies oder Kohlefasergewebe oder Kohlefasergelege umfassen, wobei das eingesetzte Kunstharz besonders bevorzugt ein Prepreg ist, insbesondere ein Epoxy-Prepreg mit Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies oder Kohlefasergewebe oder Kohlefasergelege, oder ein Injektionsharz.

Dabei ist die Verwendung der Zweikomponenten-Zusammensetzung in einem In-Mold-Verfahren besonders bevorzugt, bei dem das Polyurethan-Gelcoat zum Teil, aber noch nicht vollständig ausgehärtet ist und das Kunstharz beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist. Bei dieser Anwendung ist das Kunstharz vorzugsweise teilweise, aber noch nicht vollständig ausgehärtet, und umfasst insbesondere Verstärkungsmaterial, wie Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies oder Kohlefasergewebe oder

Kohlefasergelege.

Bei der Verwendung der Zweikomponenten-Zusammensetzung in einem Injektionsverfahren wird nach dem Eintragen und Angelieren (teilweisen Härten) des Gelcoats Verstärkungsmaterial in die Form eingelegt, die mit Verstärkungsmaterial gefüllte Kavität mit einer Folie abgedichtet und der Hohlraum innerhalb des Verstärkungsmaterials evakuiert. Anschließend wird das vorgemischte (z.B. 2-komponentige) Kunstharz (=Injektionsharz) in den evakuierten Raum eingesaugt und dann vollständig ausgehärtet. Auch in dieser Ausführungsform sind als Verstärkungsmaterialien Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies oder Kohlefasergewebe oder Kohlefasergelege bevorzugt.

### 1. Polyolkomponente

Die erfindungsgemäß eingesetzte Polyolkomponente zeichnet sich dadurch aus, dass sie mindestens ein Polyol mit vergleichsweise geringem Molekulargewicht und vergleichsweise hoher Hydroxylgruppenkonzentration  $c_{OH}$  enthält. Das niedrigmolekulare Polyol (bzw. die gegebenenfalls zwei, drei, vier etc. niedrigmolekularen Polyole) führt (führen) dazu, dass bereits zu Beginn der Reaktion der Polyolkomponente mit einer Polyisocyanatkomponente (nach ausreichender Topfzeit und vertretbarer Gelzeit) ein sehr engmaschiges Netzwerk gebildet wird, welches die gewünschte mechanische Stabilität der gelierten Gelcoatschicht sicherstellt.

#### Niedrigmolekulares Polyol

Erfindungsgemäß ist ein "niedrigmolekulares Polyol" definiert als ein Polyol mit einem Molekulargewicht von 160 bis 600 g/mol (bevorzugt 180 bis 500 g/mol, bevorzugter 200 bis 450 g/mol und insbesondere 200 bis 400 g/mol) und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 5 bis weniger als 20 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol. Bevorzugt liegt die Hydroxylgruppenkonzentration  $c_{OH}$  im Bereich von 6 bis 15, bevorzugter 9 bis 11 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol.

Grundsätzlich sind erfindungsgemäß als niedrigmolekulare Polyole alle geradkettigen oder

verzweigten, zur Herstellung von Polyurethanen üblichen Polyole geeignet, beispielsweise Polyetherpolyole (wie Polyoxyethylene oder Polyoxypropylene), Polycaprolatonpolyole, Polyesterpolyole, Acrylatpolyole und/oder Polyole auf Basis dimerer Fettsäuren und deren Mischungen. Beispiele sind die nachfolgend aufgeführten niedrigmolekularen Polyole:

- ein Polyol auf Acrylatbasis mit einer Molmasse von 184 g/mol, einer Funktionalität von etwa 2,3 und einem Hydroxylgruppengehalt von 12,5 mol/kg,
- ein Polyetherpolyol mit einer Molmasse von 181 g/mol, einer Funktionalität von 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 16,5 mol/kg
- ein Umsetzungsprodukt aus Trimethylolpropan und Polycaprolacton mit einer Molmasse von 303 g/mol, einer Funktionalität von etwa 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 10 mol/kg.

Weitere bevorzugte niedrigmolekulare Polyole sind (Tabelle 1):

Tabelle 1

	Mittlere Molmasse	Hydroxylgruppenkonzentration $\text{COH}$ (mol/kg)
Polycaprolactondiol	400	5
Polycaprolactontriol	300	10
Polyesterpolyol	400	5
Polypropylenoxidtriol	435	6,9
Polypropylenoxidtriol	200	15,6
Polytetramethylenoxiddiol	250	8

Bevorzugt liegt der Anteil niedrigmolekulares Polyol (d.h. die Summe aller niedrigmolekularen Polyole in der Polyolkomponente) im Bereich von 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-% wie 20 bis 40 Gew.-%, wobei ein Anteil von 32 bis 38 Gew.-% besonders bevorzugt ist, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente.

### Höhermolekulares Polyol

Das in der erfindungsgemäß eingesetzten Polyolkomponente enthaltene höhermolekulare Polyol kann grundsätzlich jedes zur Herstellung von Polyurethanen übliche Polyol sein, beispielsweise Polyesterpolyol Polyetherpolyol, Polycarbonatpolyol, Polyacrylatpolyol, Polyol auf Basis fettchemischer Rohstoffe wie z.B. dimerer Fettsäuren, oder ein natürliches Öl wie beispielsweise Rizinusöl. Die Polyole müssen eine mittlere Funktionalität von  $\geq 2$  und eine Hydroxylgruppenkonzentration von weniger als 5, vorzugsweise 1 bis 4,99, bevorzugter 2 bis 4, insbesondere 2,5 bis 3,8 mol Hydroxylgruppen pro kg haben.

Dabei umfassen die Bestandteile A1 und A2 alle in der erfindungsgemäß eingesetzten Polyolkomponente enthaltenen Polyole, d.h. ein Polyol, das kein niedermolekulares Polyol gemäß oben genannter Definition ist, gilt für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung im Allgemeinen als ein höhermolekulares Polyol. Bevorzugte höhermolekulare Polyole weisen ein Molekulargewicht von mehr als 600 bis 8000, bevorzugt mehr als 600 bis 6000, insbesondere mehr als 600 bis 4000 g/mol höhermolekulares Polyol auf.

Geeignete höhermolekulare Polyole sind z.B. in der genannten DE-T-690 11 540 beschrieben. Bevorzugte höhermolekulare Polyole sind Polyetherpolyole (Polyalkoxylverbindungen), die durch Polyaddition von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid auf Starter niedrigen Molekulargewichts mit OH-Gruppen und einer Funktionalität von 2 bis 8 gebildet werden.

Weitere typische höhermolekulare Polyole sind die Polyesterpolyole, die Esterkondensationsprodukte von Dicarbonsäuren mit Polyalkoholen niedrigen Molekulargewichts darstellen und eine Funktionalität von 2 bis 4 haben, oder Diol-, Triol- oder Tetrol-gestartete Polycaprolactone, wobei solche höhermolekularen Polyesterpolyole bevorzugt sind, die eine Hydroxylgruppenkonzentration im Bereich von 6 bis 15 mol/kg höhermolekulares Polyesterpolyol aufweisen, bevorzugt 8 bis 12 mol Hydroxylgruppen pro kg. Das höhermolekulare Polyol (bzw. die gegebenenfalls zwei, drei, vier etc. höhermolekularen Polyole) der Polyolkomponente stellt (stellen) sicher, dass eine ausreichend lange Laminierzeit zur Verfügung steht. Dies ist wichtig, um eine gute Haftung zum Kunstharz des Verbundwerkstoffs

zu erreichen.

Besonders bevorzugte höhermolekulare Polyole sind:

- ein Polyol auf Acrylatbasis mit einer Molmasse von 606 g/mol, einer Funktionalität von etwa 2,3 und einem Hydroxylgruppengehalt von 3,8 mol/kg,
- ein Polyetherpolyol mit einer Molmasse von 803 g/mol, einer Funktionalität von etwa 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 2,5 mol/kg,
- ein Umsetzungsprodukt aus Trimethylolpropan und Polycaprolacton mit einer Molmasse von 909 g/mol, einer Funktionalität von etwa 3 und einem Hydroxylgruppengehalt von etwa 3,3 mol/kg.

Beispielsweise liegt der Anteil höhermolekulares Polyol (d.h. die Summe aller höhermolekularen Polyole) in der Polyolkomponente im Bereich von 80 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 5 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 10 Gew.-% und insbesondere 25 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Polyolkomponente frei von aliphatischen Dicarbonsäuren.

#### Lichtbeständiges aromatisches Amin mit geringer Reaktivität gegenüber Isocyanaten

Geeignete lichtbeständige aromatische Amine sind z.B. in den US-A-4 950 792, US-A-6 013 692, US-A-5 026 815, US-A-6 046 297 und US-A-5 962 617 offenbart.

Bevorzugte lichtbeständige aromatische Amine zeichnen sich dadurch aus, dass sie, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), und bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanats (Hexamethyldiisocyanats) mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol), eine Gelzeit von mehr als 30 Sekunden, bevorzugt mehr als 3 Minuten, bevorzugter mehr als 5 Minuten und insbesondere mehr als 20 Minuten ergeben.

Ein besonders bevorzugtes lichtbeständiges aromatisches Amin ist dadurch gekennzeichnet, dass es, gelöst in Toluol (25 Gew.-% Amin in Toluol) und bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanats mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas eine Mischung ergibt, wobei die Mischung, auf inerte weiße Prüfplatten aufgebracht und im Umluftofen für 30 Minuten bei 80 °C und dann für 60 Minuten bei 120 °C gehärtet, ein Coating mit einer Trockenschichtdicke von etwa 20 µm ergibt, wobei das Coating bei 300stündiger künstlicher Bewitterung nach ASTM-G-53 (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation) eine Farbtonänderung Delta E (nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet) von höchstens 50 zeigt, bevorzugt höchstens 45, insbesondere höchstens 40, wie höchstens 30.

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte lichtbeständige aromatische Amine sind Methylenbisaniline, insbesondere 4,4'-Methylenbis(2,6-dialkylaniline), bevorzugt die in der US-A-4 950 792 beschriebenen, nicht-mutagenen Methylenbisaniline. Besonders geeignet sind die in der folgenden Tabelle 2 aufgelisteten 4,4'-Methylenbis(3-R<sup>1</sup>-2-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-aniline).

Tabelle 2

4,4'-Methylenbis(3-R<sup>1</sup>-2-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-aniline)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
Lonzacure M-DMA	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-MEA	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-DEA	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Lonzacure M-MIPA	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
Lonzacure M-DIPA	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Lonzacure M-CDEA	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Das erfindungsgemäß besonders bevorzugte lichtbeständige aromatische Amin ist 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin), Lonzacure M-CDEA.

Bevorzugt liegt der Anteil lichtbeständiges aromatisches Amin in der Polyolkomponente (d.h. die Summe aller lichtbeständigen aromatischen Amine in der Polyolkomponente) im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.-% und

insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente.

Dabei sind Zweikomponenten-Zusammensetzungen bevorzugt, die weder in der Polyol- noch in der Polyisocyanatkomponente ein aromatisches Amin enthalten, das nicht lichtstabil ist.

#### Katalysatoren

beschleunigen die Polymerisationsreaktion zwischen Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente. Grundsätzlich können in der Polyolkomponente alle zur Verwendung in Polyurethanen bekannten Katalysatoren verwendet werden, bevorzugt die in der DE-T-690 11 540 offenbarten Blei-, Wismut- und Zinn-Katalysatoren, darüber hinaus auch der stark basische Amin-Katalysator Diazabicyclo(2,2,2)octan-1,4 sowie Zirkonverbindungen.

Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugter Katalysator zur Verwendung in einer Polyolkomponente ist Dibutylzinndilaurat (DBTL).

Eine erfindungsgemäß eingesetzte Polyolkomponente kann bis zu 1 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere etwa 0,3 Gew.-% Katalysator enthalten, beispielsweise 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyolkomponente.

#### Füllstoffe

Die erfindungsgemäße Polyolkomponente enthält bevorzugt größere Mengen eines oder mehrerer Füllstoffe, wobei für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung "Pigmentstoffe" in die Definition des Begriffs "Füllstoff" eingeschlossen sind. Bevorzugte Füllstoffe sind Talkum, Dolomit, gefälltes  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , Quarzmehl, Kieselerde, Titandioxid, Molekularsiebe und (vorzugsweise calciniertes) Kaolin. Der Gehalt einer Polyolkomponente an Füllstoff liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 35 bis 55 Gew.-% wie 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyolkomponente. Dabei sind Mischungen von Füllstoffen bevorzugt, beispielsweise Mischungen von zwei, drei oder vier Füllstoffen.

Darüber hinaus können in der Polyolkomponente gemahlene Glasfasern enthalten sein,

beispielsweise gemahlene Glasfasern einer Länge von weniger als 500 µm. Diese Glasfasern verhindern das Weiterreißen eines eventuellen Risses.

## 2. Polyisocyanatkomponente

Bevorzugt in der Polyisocyanatkomponente eingesetzte Polyisocyanate sind aliphatische Isocyanate, beispielsweise die in der DE-T-690 11 540 auf den Seiten 5 und 6 offenbarten Biuret-Isocyanate. Alle dort genannten Isocyanate sind geeignet.

Dabei ist die Verwendung von solchen aliphatischen Isocyanaten wie 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H<sub>12</sub>MDI), 1,4-Cyclohexandiisocyanat (CHDI), Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (H<sub>6</sub>XDI, DDI) und Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI) bevorzugt. Es wird im Übrigen auf „Szycher's Handbook of Polyurethanes“, CRC-Press, Boca Raton, 1999 verwiesen.

Die in der Polyisocyanatkomponente als Füllstoffe einsetzbaren Kieselsäuren sind insbesondere silanisierte pyrogene Kieselsäuren. Durch den bevorzugten Gehalt der Polyisocyanatkomponente an Kieselsäure (einem Thixotropiermittel) wird sichergestellt, dass Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente infolge der ähnlichen Viskositäten der Komponenten gut mischbar sind und darüber hinaus die Mischung der Komponenten an einer vertikalen Fläche bis zu 1 mm Nassschichtdicke nicht abläuft. Die Menge liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.%, bevorzugter 0,5 bis 3 Gew.%, insbesondere 1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polyisocyanatkomponente.

### Katalysatoren

Die der Polyolkomponente zusetzbaren Katalysatoren können auch in der Polyisocyanatkomponente, oder anstelle in der Polyolkomponente in der Polyisocyanatkomponente, in den genannten Konzentrationen enthalten sein, wobei in der Polyisocyanatkomponente als Katalysatoren Zirkonverbindungen bevorzugt sind.

3. Additive (Siehe Lehrbuch: "Lackadditive", Johan H. Bieleman, Weinheim, Wiley-VCH,

1998).

Darüber hinaus können entweder die Polyolkomponente oder die Polyisocyanatkomponente, oder beide Komponenten, zusätzlich ein oder mehrere Additive ausgewählt aus Entschäumungsmitteln, Dispergiermitteln und Entlüftungsmitteln enthalten.

#### Entschäumungsmittel

können in einer Menge bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt bis 1,0 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, in der sie eingesetzt werden.

#### Entlüftungsmittel

können in einer Menge bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt bis 1,0 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, in der sie eingesetzt werden. Viele Entschäumungsmittel wirken gleichzeitig als Entlüftungsmittel.

#### Dispergiermittel

können in einer Menge bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt bis 1,0 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponente, der sie zugesetzt werden.

Beim Anmischen der Polyolkomponente werden typischerweise die Polyole mit Additiven in einem Vakuum-Dissolver vorgelegt. Die Füllstoffe und Pigmente werden dann im Vakuum in den Polyolen dispergiert. Zum Anmischen der Polyisocyanatkomponente wird üblicherweise das Polyisocyanat vorgelegt und mit den entsprechenden Additiven vermischt. Anschließend werden der Füllstoff und das Thixotropiermittel im Vakuum eindispergiert.

Die relativen Mengen von Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente werden (insbesondere in der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Zusammensetzung) so gewählt, dass Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen im jeweils gewünschten molaren Verhältnis reagieren. Das molare Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen (OH : NCO) liegt üblicherweise im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1, bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1, bevorzugter 1 : 1,5 bis 1,5 : 1. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis OH : NCO nahe einem stöchiometrischen molaren Verhältnis von 1 : 1, d.h. im Bereich von 1 : 1,2 bis

1,2 : 1, bevorzugt 1 : 1,1 bis 1,1 : 1, und insbesondere bevorzugt ist eine äquimolare Umsetzung, d.h. die relativen Mengen Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente werden so gewählt, dass das molare Verhältnis der Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen bei etwa 1 : 1 liegt.

Die Gelierung der Mischung der zwei Komponenten erfolgt entweder bei Raumtemperatur oder, wenn eine beschleunigte Gelierung gewünscht wird, bei erhöhter Temperatur. Beispielsweise kann bei einer Temperatur von 40°C, 60 °C oder auch 80 °C geliert werden. Bei der besonders bevorzugten Mischung aus den Komponenten der erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Zusammensetzung ist aber eine Temperaturerhöhung zur Beschleunigung der Gelierung nicht zwingend notwendig.

Das Kunstharz umfasst vorzugsweise ein oder mehrere Verstärkungsmaterialien, wie beispielsweise Gewebe, Gelege, Vliese oder durch Weben oder Vernähen, Versteppen oder Verkleben von Geweben, Gelegen oder Vliesen hergestellte Vorformlinge. Diese können aus Glas-, Kohlenstoff-, Aramid- oder Polyesterfasern oder aus allen anderen thermoplastischen Kunststofffasern bestehen. Als Verstärkungsmaterialien sind Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies oder Kohlefasergewebe oder Kohlefasergelege bevorzugt.

Wenn die Bildung eines mechanisch ausreichend stabilen Gels abgeschlossen ist, wird innerhalb der Laminierzeit Kunstharz, beispielsweise Epoxidharz und gewünschtenfalls Glasfasergewebe oder Glasfaservlies auf das Gelcoat aufgetragen. Durch erfindungsgemäße Polyolkomponenten und erfindungsgemäße Zweikomponenten-Zusammensetzungen wird erreicht, dass die für das Auflaminieren zur Verfügung stehende Laminierzeit im Bereich von etwa 20 Minuten und 72 Stunden, typischerweise bei etwa 48 Stunden liegt. Das Auflaminierverfahren auf Gelcoats unterscheidet sich nicht von den Laminierverfahren, die ohne Verwendung von Gelcoats angewendet werden und z.B. in "Faserverbundbauweisen" von M. Flemming, G. Ziegmann, S. Roth, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1996, beschrieben sind. Das Härten der Gelcoats erfolgt üblicherweise bei erhöhter Temperatur.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Kunstharz-Verbundwerkstoffen mit flexiblen Polyurethan-Gelcoats, das

(i) das Mischen einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die

A) eine Polyolkomponente, die

A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 160 bis 600 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 5 bis weniger als 20 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol,

A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole mit einer mittleren Funktionalität von  $\geq 2$  und einer Hydroxylgruppenkonzentration von weniger als 5 mol Hydroxylgruppen je kg höhermolekulares Polyol und

A3) ein oder mehrere lichtbeständige aromatische Amine enthält,

und

B) einer Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere Polyisocyanate enthält

und mindestens teilweises (und vorzugsweise nur teilweises) Härten der Mischung und

(ii) das Inkontaktbringen der Mischung mit Kunstharz umfasst, wobei das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz umfasst und beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist.

Außerdem betrifft die Erfindung einen Kunstharz-Verbundwerkstoff mit flexiblem Polyurethan-Gelcoat, der nach dem erwähnten Verfahren erhältlich ist. Ein besonders bevorzugter Verbundwerkstoff ist ein Windflügel, d.h. ein Rotorblatt für Windkraftanlagen, oder ein Teil davon.

Die erfindungsgemäß verwendete Zweikomponenten-Zusammensetzung bietet die folgenden Vorteile:

➤ Sie ist ein System aus lediglich zwei Komponenten und deshalb einfach zu verarbeiten.

- Die Topfzeit beträgt lediglich 10 bis 15 Minuten.
- Die Mischung aus Polyolkomponente und Polyisocyanatkomponente ist innerhalb von 20 bis 70 Minuten klebfrei, auch bei 0,5 mm Schichtdicke und Raumtemperatur. Dafür ist keine Erwärmung notwendig.
- Die Laminierzeit liegt bei Raumtemperatur bei mehr als 72 Stunden, damit sind sehr gute Voraussetzungen für die Haftung zu Epoxidharz- und Vinylesterharz-Laminaten gegeben.
- Die Mischung der zwei Komponenten ist bis zu 1 mm Nassschichtdicke an einer vertikalen Fläche ablaufsicher.
- Infolge der bevorzugt mit Kieselsäure eingestellten Viskosität der Polyisocyanatkomponente ist eine gute Mischbarkeit der zwei Komponenten gegeben.
- Die bei der Herstellung der zwei Komponenten eingesetzten Verbindungen sind arbeitshygienisch gut handhabbar und bei der Verarbeitung emissionsfrei.
- Die zwei Komponenten ergeben ein transparentes Gelcoat, können deshalb beliebig pigmentiert werden.
- Die gemischten Komponenten sind auch als Spachtelmasse oder als Beschichtung, die nicht im In-Mold-Verfahren appliziert werden muss, einsetzbar.
- Die Mischung der Komponenten ist selbstverlaufend.
- Eine vollständige Härtung der Mischung der zwei Komponenten kann bereits bei Temperaturen von 50 bis 160 °C innerhalb von 30 Minuten bis 2 Stunden erreicht werden.

Das erfindungsgemäß hergestellte Gelcoat besitzt die folgenden vorteilhaften Eigenschaften:

- Gute Bewitterungsstabilität.
- Bei kurzer Gel- und Klebfreizeit eine lange Laminierzeit.
- Nach der Entformung erhält man glatte Bauteiloberflächen ohne Oberflächendefekte, obwohl die Glasübergangstemperatur  $T_g$  mit ca. 40 °C vergleichsweise niedrig ist.
- Hohe Hydrolysebeständigkeit.
- Hohe Chemikalienbeständigkeit.
- Hohe Abriebbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Flexibilität ( $T_g \approx 40$  °C und Shore Härte D = 74).
- Gute Schleifbarkeit. Eine Nachbehandlung des Gelcoats ist im Prinzip nicht notwendig. Werden jedoch große Bauteile aus mehreren Einzelteilen zusammengesetzt, ist es erforderlich, die Stoßkanten durch Spachtelmassen zu verschließen. Überschüssiger Spachtel wird in der Regel abgeschliffen. Um glatte Übergänge zu erhalten, ist es notwendig, dass das Gelcoat gut schleifbar ist. Das gleiche gilt, wenn Reparaturarbeiten an einer mechanisch geschädigten Fläche erforderlich werden.
- Es ist im Wesentlichen frei von Reaktivverdünnern und Weichmachern.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht.

### Beispiele

Verwendete Testmethoden sind im Folgenden beschrieben:

#### **Testmethode 1:**

##### **Hinreichend geringe Reaktivität bevorzugter Amine**

Zur Bestimmung der Gelzeit wird das lichtbeständige aromatische Amin, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von etwa 21,8 % und einer Viskosität des lösungsmittelfreien Isocyanats von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol, z.B. Desmodur N3300, Bayer AG) gemischt. Zur Bestimmung der Gelzeit dient ein Sunshine-Geltime-Meter der Firma Sunshine Scientific Instruments.

#### **Testmethode 2:**

##### **Bewitterungsstabilität eines bevorzugten lichtstabilen aromatischen Amins**

Dazu wurde das lichtbeständige aromatische Amin gelöst in Toluol (25 Gew.-% Amin in Toluol) bei 23 °C mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von etwa 21,8 % und einer Viskosität des lösungsmittelfreien Isocyanats von 2750 bis 4250 mPas (z.B. Desmodur N3300, Bayer AG) zu einer Mischung gemischt. Die Mischung wurde auf inerte weiße Prüfplatten aufgebracht und im Umluftofen für 30 Minuten bei 80 °C und dann für 60 Minuten bei 120 °C gehärtet. Dies ergab ein Coating mit einer Trockenschichtdicke von etwa 20 µm. Zur Prüfung der Bewitterungsstabilität des Coatings wurden Coating-beschichtete neutrale Probeplatten einer künstlichen Bewitterung nach ASTM-G-53 ausgesetzt (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation). Die durch die Bewitterung verursachte Farbtonänderung wird nach 150 und 300 Stunden nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet. Die erhaltenen Delta E-Werte sind ein Maß für die Farbtonabweichung des bewitterten Coatings und damit die Lichtbeständigkeit des aromatischen Amins.

**Testmethode 3:****Bewitterungsstabilität eines erfindungsgemäßen Gelcoats  
(Gelcoat-Bewitterung)**

Eine Polyolkomponente, die ein lichtbeständiges aromatisches Amin enthält, wird mit einer Isocyanatkomponente gemischt und die Mischung wird auf Laminat-Platten aufgebracht und gehärtet. Das erhaltene Gelcoat wird einer künstlichen Bewitterung nach ASTM-G-53 ausgesetzt (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation). Die dadurch verursachte Farbtonänderung wird nach 900 Stunden nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet. Die erhaltenen Delta E-Werte sind ein Maß für die Farbtonstabilität des Gelcoats bei Bewitterung. Die Härtung erfolgte bei 120 °C (1h).

**Testmethode 4:****Vergilbungsstabilität eines erfindungsgemäßen Gelcoats in  
einem Test bei erhöhter Temperatur (Thermovergilbung)**

Wie im Testmethode 3 beschrieben wurden Gelcoat-beschichtete Laminat-Platten hergestellt. Die Platten wurden 96 Stunden bei 120 °C im Umluftofen gelagert. Die damit verursachte Farbtonänderung wird nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet. Die erhaltenen Delta E-Werte sind ebenfalls ein Maß für die Farbtonstabilität der Gelcoats.

**Testmethode 5:****Abrasionsstabilität**

Die Abrasionsbeständigkeit der Gelcoats wurde nach ASTM-D-4060, Taber-Abraser, Rolle CS 10, Auflagegewicht 1000 g, nach 500 bzw. 1000 Runden geprüft. Der Abrieb wurde gravimetrisch bestimmt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Abriebwerte sind (Tabelle 3):

Tabelle 3

		Bevorzugt	Besonders bevorzugt	Ganz besonders bevorzugt
nach 500 Runden	$\leq 30$ mg	$\leq 30$ mg	$\leq 20$ mg	$\leq 15$ mg
nach 1000 Runden	$\leq 50$ mg	$\leq 50$ mg	$\leq 40$ mg	$\leq 30$ mg

**Testmethode 6:****Bestimmung von  $T_g$ -Werten von Gelcoats**

Die Glasübergangstemperatur wurde nach DIN 51007 durch DSC-Messungen bestimmt. Dazu wurden ein ausgehärteter Gelcoat-Probekörper mit einer Rate von 10 K/min von  $-10$  °C auf  $250$  °C erwärmt und die Glasübergangstemperatur aus dem Wärmefluss durch die Probe nach oben genannter Norm bestimmt. Das dazu eingesetzte Gerät ist ein TC11K mit einer Messzelle DSC 30 der Firma Mettler.

**Testmethode 7:****Prüfung der Haftung zwischen Gelcoat und Laminat**

Ein 3 cm breiter und 20 cm langer Laminatstreifen von ca. 2 mm Dicke, der mit einer 0,7 mm dicken Schicht eines Gelcoats beschichtet ist, wird in einer Biegeprüfung nach DIN EN ISO 1519 über einen 5 mm-Dorn gebrochen. Die Bruchkante wird visuell beurteilt. Es wird unterschieden zwischen:

- a) "Keine Haftung": d.h. Ablösung der Gelcoat-Schicht vom Laminat schon vor oder während des Biegeversuchs.
- b) "Teilweise Haftung": d.h. Delamination in der Grenzfläche Gelcoat-Laminat (Adhäsionsbruch) beim Bruch.
- c) "Vollständige Haftung": d.h. keine Ablösung der Gelcoat-Schicht beim Bruch des

Verbundbauteils.

### Beispiel 1: Anwendung der Testmethode 1

Die Gelzeit bei Verwendung lichtbeständiger aromatischer Amine wurde gemäß Testmethode 1 bestimmt. Die Ergebnisse mit Aminen der Firma Lonza sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4

Lichtbeständiges aromatisches Amin	Gelzeit
M-DEA	357s=5min57s
M-MIPA	221s=4min41s
M-CDEA	2635s=43min55s
M-DIPA	166s=2min46s

### Beispiel 2: Anwendung der Testmethode 2

Die Bewitterungsstabilität lichtbeständiger aromatischer Amine wurde gemäß Testmethode 2 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

	Lonzacure M-MIPA	Lonzacure M-DIPA	Lonzacure M-CDEA	Lonzacure M-DEA
Delta E 150h	21,20	19,40	28,50	24,90
Delta E 300h	23,10	21,10	30,20	24,90

### Beispiel 3: Herstellung von Polyolkomponenten

Es wurden Polyolkomponenten formuliert, deren Bestandteile sich aus der folgenden Tabelle 6 ergeben.

Tabelle 6

	PA	PB	PC	PD (Vergleich)
Polycaprolactonpolyol (M=900 g/mol, c(OH) 3,3 mol/kg)	30			
Polycaprolactonpolyol (M=300 g/mol, c(OH) 10 mol/kg)	60		40	
Polyoxipropylenpolyol (M=3000 g/mol, c(OH) 1 mol/kg)		30		90
Polyoxypropylenpolyol (M=435 g/mol, c(OH) 6,9 mol/kg)		60		
Polyesterpolyol (M=785 g/mol, c(OH) 3,8 mol/kg)			50	
4,4-Methylen-bis (3-Chlor-2,6-diethylanilin)	2	2	2	
Füllstoffe (Talk, TiO <sub>2</sub> )	60	45	50	50
Molsieb (Zeolith)	15	15	25	15
Lichtschutzmittel (z.b. HALS, UV-Absorber)	2,5	2,5	2,5	2,5
Additive	0,5	0,5	0,5	0,5
Katalysator: Nach Bedarf zur Einstellung einer Topfzeit von 10 Minuten				

M = Mittlere Molmasse, c(OH) = Konzentration an Hydroxylgruppen

#### Beispiel 4: Polyisocyanatkomponenten

Unter Verwendung der in der folgenden Tabelle 7 aufgeführten Bestandteile wurden Polyisocyanatkomponenten formuliert.

Tabelle 7

	HA	HB	HC
HDI – Biuret (oligomer, Viskosität = 2,5 Pa * s)	100		
HDI – Isocyanurat (oligomer, Viskosität = 3,5 Pa * s)		100	
Asymmetrisches HDI-Trimer (Viskosität = 0,7 Pa * s)			100
Pyrogene Kieselsäure	2	2	3
Additive	0,5	0,5	0,5

**Beispiel 5: Herstellung und Untersuchung von Gelcoats**

In der folgenden Tabelle 8 sind die Herstellung von Gelcoats und deren Tests zusammengefasst. Die Gelcoats wurden hergestellt, indem je eine Polyolkomponente und eine Polyisocyanatkomponente, auf 20,5 bis 24 °C temperiert, in einem solchen Verhältnis gemischt wurden, dass sich ein stöchiometrisches Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen ergab. Die Mischung wurde 3 Minuten gerührt. Die Mischung wurde in einer Schichtdicke von 500 µm auf eine Stahlform aufgetragen, die mit Lösungsmittel entfettet und mit einem Trennmittel, z.B. Zywx Watershield, behandelt worden war.

Nach der Applikation des Gelcoats auf einem mit Trennmittel versehene Stahlplatte als Form wurde mit dem flüssigen EP-Laminierharzsystem „Harz L135“ und „Härter 137“ der Firma Martin G. Scheuffler, Stuttgart, Deutschland, und einem Glasgelege überlaminieren. Danach wurde der Gelcoat zusammen mit dem Laminat im Vakuum-Sack-Verfahren 6 Stunden lang bei 80 °C ausgehärtet. Die mechanischen Eigenschaften und Beständigkeit der ausgehärteten Gelcoats wurden an freien Filmen bestimmt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8

Prüfergebnisse und Abgrenzung zu bisher verfügbaren Gelcoats

	PA/HA	PB/HB	PC/HC	Vergleich PD/HA	Vergleich Üblicher Gelcoat	Vergleich PUR- Üblicher Gelcoat	EP- Gelcoat
Haftung zum Laminat (Testmethode 7) bei 3 h Laminierzeit	Vollständig	Vollständig	Vollständig	Teilweise	Vollständig	Vollständig	Vollständig
Oberflächengüte Visuell	Keine Einfallstellen Glatte Oberfläche	Keine Einfallstellen Glatte Oberfläche	Keine Einfallstellen Glatte Oberfläche	Einfallstellen Oberflächendefekte	Einfallstellen Oberflächendefekte	Einfallstellen Oberflächendefekte	Einfallstellen Oberflächendefekte
Stabilität gegenüber Thermovergilbung (Testmethode 5) ( $\Delta E$ )	7,3	n.B.	n.B.	n.B.	7,9	17,1	17,1
Bewitterungsstabilität (Testmethode 3) ( $\Delta E$ )	1,5	n.B.	n.B.	n.B.	4,1	5,5	5,5
Bruchspannung (N/mm)	25	7,2	n.B.	n.B.	10	> 25	> 25
Bruchdehnung (%)	16	37	n.B.	n.B.	29	< 2	< 2
Weiterressfestigkeit (N/mm)	9	3	n.B.	n.B.	12	Spröde brechend	Spröde brechend
Abrasionsbeständigkeit: (Testmethode 5)							
500 Runden (mg)	15	n.B.	n.B.	n.B.	17	13	13
1000 Runden (mg)	29	n.B.	n.B.	n.B.	31	28	28
Glasübergangstemperatur (°C) (Testmethode 6)	41	n.B.	n.B.	n.B.	35	70	70

n.B. = nicht bestimmt

**Ergebnis:**

Die erfindungsgemäße Gelcoat-Formulierung zeigt im Vergleich auch nach 72 Stunden Laminierzeit und anschließender 6-stündiger Härtung des Verbundes im Vakuum-Sack bei 80 °C deutlich bessere Haftungseigenschaften als die nicht erfindungsgemäßen PUR-Formulierungen. Die Oberfläche der erfindungsgemäßen Gelcoat-Schicht weist keine Störungen durch Einfallstellen auf und grenzt sich damit von nicht erfindungsgemäßen PUR-Gelcoats ab. Darüber hinaus zeigt die erfindungsgemäße Gelcoat-Formulierung gegenüber sowohl den handelsüblichen PUR- als auch EP-Gelcoat-Formulierungen deutlich verbesserte Vergilbungs- und Bewitterungsbeständigkeit. Die Glasübergangstemperatur des erfindungsgemäßen PUR-Gelcoats liegt mit 40 °C in der Nähe dessen, was von PUR-Gelcoats bekannt ist. Im Unterschied zu handelsüblichen PUR-Gelcoats ergibt der erfindungsgemäße PUR-Gelcoat aber auch bei Härtungstemperaturen über 80 °C nach der Entformung störungsfreie Bauteiloberflächen ohne Einfallstellen.

### Patentansprüche

1. Verwendung einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die

A) eine Polyolkomponente, die

A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 160 bis 600 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 5 bis weniger als 20 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol,

A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole mit einer mittleren Funktionalität von  $\geq 2$  und einer Hydroxylgruppenkonzentration von weniger als 5 mol Hydroxylgruppen je kg höhermolekulares Polyol und

A3) ein oder mehrere lichtbeständige aromatische Amine enthält, und

B) eine Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere Polyisocyanate enthält

zur Herstellung von flexiblen Polyurethan-Gelcoats für Kunstharz-Verbundwerkstoffe, wobei das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz umfasst und beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gelcoat bei 23°C eine Bruchdehnung (gemessen nach DIN EN ISO 527) von mindestens 3 %, bevorzugt größer 4 %, insbesondere größer 5 % aufweist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polyurethan-Gelcoat beim Inkontaktbringen mit dem Kunstharz nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist, wobei das Inkontaktbringen mit dem Kunstharz vorzugsweise ein Aufbringen von Kunstharz auf das Gelcoat ist.

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das eingesetzte Kunstharz ein oder mehrere Verstärkungsmaterialien umfasst, wobei Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies und Kohlefasergewebe oder Kohlefasergelege als Verstärkungsmaterial bevorzugt sind und das eingesetzte Kunstharz besonders bevorzugt ein Prepreg, insbesondere ein Epoxidharz-Prepreg mit Glasfasergewebe und/oder Glasfaservlies oder ein Injektionsharz ist.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das lichtbeständige aromatische Amin, gelöst in Toluol (20 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanats mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, gelöst in Toluol (80 Gew.-% Isocyanat in Toluol), eine Gelzeit von mehr als 30 Sekunden, bevorzugt mehr als 3 Minuten, bevorzugter mehr als 5 Minuten, insbesondere mehr als 20 Minuten (bestimmt nach E-DIN VDE 0291-2, 1997-06, Punkt 9.2.1), ergibt.
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das lichtbeständige aromatische Amin, gelöst in Toluol (25 Gew.-% Amin in Toluol), bei 23 °C gemischt mit einer äquimolaren Menge eines oligomeren HDI-Isocyanates mit einem NCO-Gehalt von etwa 5,2 mol/kg und einer Viskosität im Bereich von 2750 bis 4250 mPas, eine Mischung ergibt, wobei die Mischung, auf inerte weiße Prüfplatten aufgebracht und im Umluftofen für 30 Minuten bei 80 °C und dann für 60 Minuten bei 120 °C gehärtet ein Coating mit einer Trockenschichtdicke von etwa 20 µm ergibt, und das Coating bei 300ständiger künstlicher Bewitterung nach ASTM-G-53 (4 Stunden UVB 313, 4 Stunden Kondensation) eine Farbtonänderung Delta E (nach DIN 5033 Teil 4 gemessen und nach DIN 6174 ausgewertet) von höchstens 50 zeigt, bevorzugt höchstens 45, bevorzugter höchstens 40, wie höchstens 30.
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das lichtbeständige aromatische Amin ein Methylenbisanilin ist, insbesondere ein 4,4'-Methylenbis(2,6-dialkylanilin).

8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das lichtbeständige aromatische Amin 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylanilin) ist.
9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil lichtbeständiges aromatisches Amin in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente, im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 10 Gew.%, bevorzugter 0,5 bis 5 Gew.% und insbesondere 1 bis 3 Gew.% liegt.
10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil niedrigmolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente, im Bereich von 2 bis 60 Gew.-% liegt.
11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil niedrigmolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente, im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 40 Gew.-% und insbesondere 30 bis 35 Gew.-% liegt.
12. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Hydroxylgruppenkonzentration des niedrigmolekularen Polyols im Bereich von 6 bis 15, bevorzugter im Bereich von 9 bis 11 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol liegt.
13. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das niedrigmolekulare Polyol ausgewählt ist aus geradkettigen oder verzweigten Polycaprolactondiolen, Polycaprolactontriolen, Polycaprolactontetrolen, Polyesterpolyolen, Polypropylenoxidtriolen, Polyetherpolyolen und Polytetramethylenoxiddiolen.
14. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das höhermolekulare Polyol ausgewählt ist aus Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen,

Polycarbonatpolyolen, Polyacrylatpolyolen, Polyolen auf Basis fettchemischer Rohstoffe wie dimerer Fettsäuren oder natürlichen Ölen wie Rizinusöl.

15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das höhermolekulare Polyol eine Hydroxylgruppenkonzentration von 1 bis 4,99, bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2,5 bis 3,8 mol Hydroxylgruppen je kg höhermolekulares Polyol aufweist.
16. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil höhermolekulares Polyol in der Polyolkomponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Bestandteile A1, A2 und A3 der Polyolkomponente, im Bereich von 97 bis 30 Gew.%, bevorzugt 90 bis 40 Gew.%, bevorzugter 80 bis 45 Gew.% und insbesondere 70 bis 50 Gew.% liegt.
17. Verfahren zur Herstellung von Kunstharz-Verbundwerkstoffen mit flexiblen Polyurethan-Gelcoats, das

(i) das Mischen einer Zweikomponenten-Zusammensetzung, die

A) eine Polyolkomponente, die

A1) ein oder mehrere niedrigmolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 160 bis 600 g/mol und einer Hydroxylgruppenkonzentration von 5 bis weniger als 20 mol Hydroxylgruppen je kg niedrigmolekulares Polyol,

A2) ein oder mehrere höhermolekulare Polyole mit einer mittleren Funktionalität von  $\geq 2$  und einer Hydroxylgruppenkonzentration von weniger als 5 mol Hydroxylgruppen je kg höhermolekulares Polyol und

A3) ein oder mehrere lichtbeständige aromatische Amine enthält,

und

- 32 -

B) einer Polyisocyanatkomponente umfasst, die ein oder mehrere Polyisocyanate enthält

und mindestens teilweises Härten der Mischung und

(ii) das Inkontaktbringen der Mischung mit Kunstharz umfasst, wobei das Kunstharz Epoxidharz und/oder Vinylesterharz umfasst und beim Inkontaktbringen mit dem Gelcoat nicht oder nicht vollständig ausgehärtet ist.

18. Kunstharz-Verbundwerkstoff mit flexiblem Polyurethan-Gelcoat, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 17.

19. Verbundwerkstoff nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass er ein Windflügel oder ein Teil davon ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/010416

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09D175/12 C08G18/66 C08G18/78 B29C37/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C08G B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 046 297 A (FUEST RONALD WALTER ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) cited in the application column 1, lines 11-19 column 2, line 54 - column 4, line 45; claims; examples	1-19
Y	US 3 765 979 A (THOMAS J) 16 October 1973 (1973-10-16) column 1, line 41 - column 2, line 4 column 4, line 52 - column 6, line 35	1-19
Y	WO 87/07287 A (AMERON INC) 3 December 1987 (1987-12-03) page 5, line 8 - page 12, line 4 page 14, line 4 - page 16, line 13; claims; examples page 1, lines 13-17	1-19
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
15 November 2004	29/11/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Oteguí Rebollo, J	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/010416

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 36 193 A (FRITZMEIER COMPOSITE GMBH & CO) 2 December 1999 (1999-12-02) column 1, lines 3-12 column 1, line 51 - column 2, line 25 column 3, line 14 - column 5, line 4	1-19
X,P	WO 03/078534 A (JOCHEN WEHNER ; MANKIEWICZ GEBR & CO (DE)) 25 September 2003 (2003-09-25) page 1, paragraph 1 page 7, paragraph 2 - page 20, paragraph 1; claims; examples	1-19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/010416

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6046297	A	04-04-2000	AT 153351 T	15-06-1997
			AU 5613494 A	04-07-1994
			CA 2150386 A1	23-06-1994
			DE 69310927 D1	26-06-1997
			DE 69310927 T2	09-10-1997
			EP 0672075 A1	20-09-1995
			FI 952744 A	05-06-1995
			FI 20011153 A	01-06-2001
			JP 2689376 B2	10-12-1997
			JP 7509274 T	12-10-1995
			KR 275076 B1	15-12-2000
			WO 9413722 A1	23-06-1994
US 3765979	A	16-10-1973	AT 323403 B	10-07-1975
			BE 730040 A	18-09-1969
			CA 936894 A1	13-11-1973
			CA 953198 A2	20-08-1974
			CH 479019 A	30-09-1969
			DE 1914895 A1	01-10-1970
			FR 2004245 A5	21-11-1969
			GB 1222041 A	10-02-1971
			JP 49036397 B	30-09-1974
WO 8707287	A	03-12-1987	US 4695618 A	22-09-1987
			EP 0270665 A1	15-06-1988
			JP 63503467 T	15-12-1988
			WO 8707287 A1	03-12-1987
DE 19836193	A	02-12-1999	DE 19836193 A1	02-12-1999
WO 03078534	A	25-09-2003	DE 10212391 A1	09-10-2003
			WO 03078534 A1	25-09-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010416

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D175/12 C08G18/66 C08G18/78 B29C37/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 046 297 A (FUEST RONALD WALTER ET AL) 4. April 2000 (2000-04-04) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 11-19 Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 4, Zeile 45; Ansprüche; Beispiele	1-19
Y	US 3 765 979 A (THOMAS J) 16. Oktober 1973 (1973-10-16) Spalte 1, Zeile 41 - Spalte 2, Zeile 4 Spalte 4, Zeile 52 - Spalte 6, Zeile 35	1-19
Y	WO 87/07287 A (AMERON INC) 3. Dezember 1987 (1987-12-03) Seite 5, Zeile 8 - Seite 12, Zeile 4 Seite 14, Zeile 4 - Seite 16, Zeile 13; Ansprüche; Beispiele Seite 1, Zeilen 13-17	1-19
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/11/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Otegui Rebollo, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010416

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 36 193 A (FRITZMEIER COMPOSITE GMBH & CO) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Spalte 1, Zeilen 3-12 Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 25 Spalte 3, Zeile 14 - Spalte 5, Zeile 4 -----	1-19
X,P	WO 03/078534 A (JOCHEN WEHNER ; MANKIEWICZ GEBR & CO (DE)) 25. September 2003 (2003-09-25) Seite 1, Absatz 1 Seite 7, Absatz 2 - Seite 20, Absatz 1; Ansprüche; Beispiele -----	1-19

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010416

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6046297 A	04-04-2000	AT 153351 T	15-06-1997
		AU 5613494 A	04-07-1994
		CA 2150386 A1	23-06-1994
		DE 69310927 D1	26-06-1997
		DE 69310927 T2	09-10-1997
		EP 0672075 A1	20-09-1995
		FI 952744 A	05-06-1995
		FI 20011153 A	01-06-2001
		JP 2689376 B2	10-12-1997
		JP 7509274 T	12-10-1995
		KR 275076 B1	15-12-2000
		WO 9413722 A1	23-06-1994
US 3765979 A	16-10-1973	AT 323403 B	10-07-1975
		BE 730040 A	18-09-1969
		CA 936894 A1	13-11-1973
		CA 953198 A2	20-08-1974
		CH 479019 A	30-09-1969
		DE 1914895 A1	01-10-1970
		FR 2004245 A5	21-11-1969
		GB 1222041 A	10-02-1971
		JP 49036397 B	30-09-1974
WO 8707287 A	03-12-1987	US 4695618 A	22-09-1987
		EP 0270665 A1	15-06-1988
		JP 63503467 T	15-12-1988
		WO 8707287 A1	03-12-1987
DE 19836193 A	02-12-1999	DE 19836193 A1	02-12-1999
WO 03078534 A	25-09-2003	DE 10212391 A1	09-10-2003
		WO 03078534 A1	25-09-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**